

TeO₂ 系ガラスに及ぼすポーリングの効果

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

田中 勝久, 奈良崎 愛子, 平尾 一之

Effect of poling on TeO₂-based glasses

Katsuhisa Tanaka, Aiko Narazaki, Kazuyuki Hirao

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

典型的な光学的等方体である酸化物ガラスにポーリングを施すと、ガラスに異方性が誘起され反転対称性が失われて2次非線形光学効果が生じることが知られており、異方性誘起機構の解明とオプトエレクトロニクス材料への応用を目的として多くの研究が行われている。ブレークスルーとなった研究はレーザー光照射後のGeドープシリカガラスファイバー¹⁾および熱/電場ポーリングした板状シリカガラス²⁾における光第二高調波発生(SHG)である。熱/電場ポーリングによる2次非線形光学効果の誘起に関して言えば、日本ではOkadaらのコロナ放電を利用したポーリングによるシリカ系ガラス薄膜におけるSHG³⁾、およびNasuらによるOH基を多量に含むシリカガラスでの第二高調波強度の増大⁴⁾などが先駆的研究となった。著者らの一人(K. T.)は以前から酸化物ガラスという不規則格子における磁気双極子の配列に興味を持ち、「磁性イオンを含む酸化物ガラスにおけるスピングラス的挙動の起源となる微構造の解明」および「酸化物ガラスにおいて高温

での強磁性的長距離秩序は存在するか」というテーマを掲げて研究を行ってきた^{5),6)}。同様に酸化物ガラスにおける電気双極子あるいは誘電分極の振舞いという立場からガラスの2次非線形光学効果に興味を持ち、シリカガラス以外での酸化物ガラスにおけるSHGの発現を試み、1993年、TeO₂系ガラスにおけるSHGの観察に至った⁷⁾。当初TeO₂系ガラスにおけるSHGの起源に関して著者らの中で多くの混乱があったが、最近のNarazakiらの研究^{8)~10)}により、ようやく機構の一端が明らかとなった。本稿ではTeO₂系ガラスに特徴的な2次非線形光学的性質を述べるとともに、TeO₂系結晶化ガラスにおけるSHGおよび結晶化に及ぼすポーリングの効果について触れる。

2. ポーリングしたTeO₂系ガラスにおけるSHG

一例として、280°Cで20分間、3kVでポーリングを施した30ZnO・70TeO₂ガラスにおいて観察されるSHGの様子をFig. 1に示す⁸⁾。横軸は入射角、縦軸は第二高調波の強度である。入射光はNd:YAGパルスレーザーの基本波(波長1064nm)であり、測定にはMakerフリンジ法¹¹⁾を用いた。また、ポーリングの

〒606-8501 京都市左京区吉田本町
TEL 075-753-5541
FAX 075-753-3345
E-mail: ktanaka@collon1/kuic.kyoto-u.ac.jp

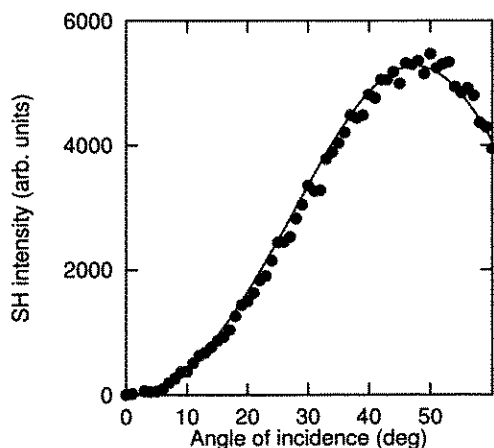


Fig. 1 Variation of second-harmonic intensity with angle of incidence (Maker fringe pattern) for poled 30ZnO·70TeO₂ glass. The closed circles and solid line denote experimental data and theoretical curve, respectively.

際に 30ZnO·70TeO₂ ガラスを市販のカバーガラスで挟んだあとステンレス鋼製の電極に接触させているので¹²⁾, 実際にガラスに印加される電圧は 3 kV より小さく, 誘電率とガラスの厚さを用いた概算では 30ZnO·70TeO₂ ガラスに加わる実際の電圧は 1.7 kV 程度である。Fig. 1 の黒丸が実測値である。このガラスのアノードに接していた表面を 30 μ m ほど機械的に削ると SHG が起こらなくなることから, 効果的にポーリングされている領域はアノード側ガラス表面から約 30 μ m の深さまでである。Fig. 1 の実線はこのポーリング領域の長さで測定した屈折率を用いて実験値に合うようにフィッティングを行った結果で, この解析から, ガラスの実効的な 2 次非線形感受率として $\chi^{(2)} = 0.9$ pm/V を得た。

Fig. 2 は 18Na₂O·82TeO₂ ガラスの第二高調波強度に及ぼすポーリング温度の効果を示している。第二高調波強度はポーリング温度とともに増加したあと, ある温度で極大となり, その後は温度の上昇にともなって減少する。同様の現象が既にシリカガラスにおいて観察されてい

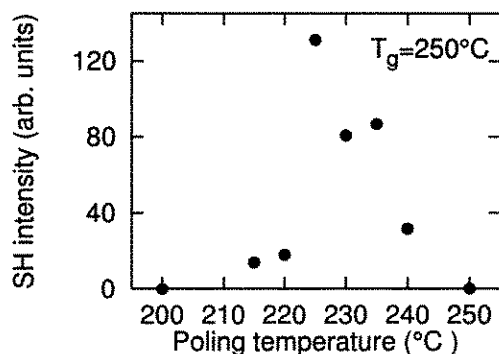


Fig. 2 Dependence of second-harmonic intensity on poling temperature for 18Na₂O·82TeO₂ glass. A maximum of intensity is observed at 225°C. T_g denotes glass transition temperature.

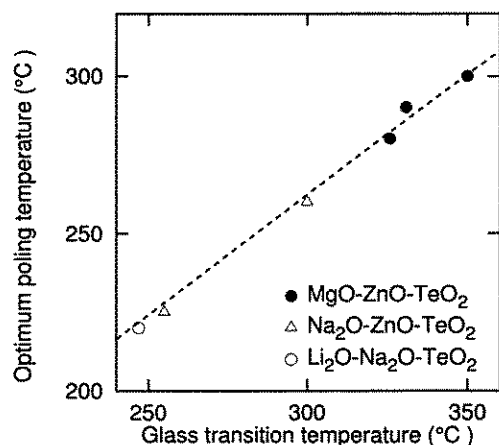


Fig. 3 Relationship between glass transition temperature and optimum poling temperature for tellurite glasses.

るが¹³⁾, シリカガラスとは異なる TeO₂ 系ガラスの大きな特徴は, 第二高調波強度の極大を与える温度 (最適ポーリング温度, optimum poling temperature と呼ぶことにする) とガラス転移温度との間に相関関係が見られることである^{8)~10),14)}。この様子を Fig. 3 に示す。この事実, TeO₂ 系ガラスにおいて SHG の起源が誘起される機構にガラス転移温度近傍におけるガラスの構造緩和が深く関わっていることを如実に表している。

一方, $30\text{ZnO} \cdot 70\text{TeO}_2$ ガラスと $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 82\text{TeO}_2$ ガラスとの比較から, 別の興味深い現象が見出された。Fig. 4 はこれら 2 種類のガラスをそれぞれの最適ポーリング温度でポーリングしたのち空气中に放置した際に観察される第二高調波強度の減衰の様子を示したものである。 $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 82\text{TeO}_2$ ガラスでは第二高調波強度が時間とともに速やかに減衰するのに対し, $30\text{ZnO} \cdot 70\text{TeO}_2$ ガラスの場合には測定時間内では全く減衰が見られない。ちなみに $30\text{ZnO} \cdot 70\text{TeO}_2$ ガラスを 1 年間空气中に放置した後に測定した第二高調波強度は, ポーリング直後に測定した値の 90% を超えた。これは, 事実上, この組成のガラスにおいて半永久的な誘電分極が形成されたことを示している。このような第二高調波強度の減衰の相違は Zn^{2+} と Na^+ の移動度の違いに帰すことができる。ポーリングの際にこれらのイオンはカソード側に移動し, 結果としてアノード側のガラス表面に空間電荷層を形成する。この層は主に非架橋酸素に局在化した負の電荷からなり, これらと移動した陽イオンとの間で誘電分極が作られる。これは言い換えればガラス表面に垂直な方向に形成される内部直流電場であり, このためガラスは反転

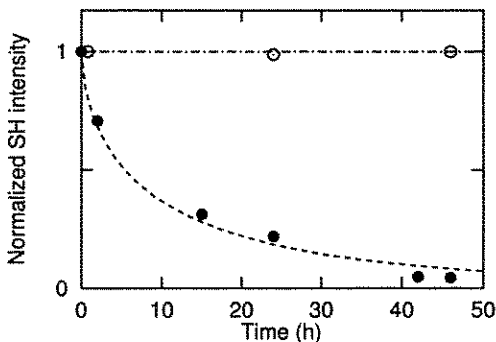


Fig. 4 Variation of normalized second-harmonic intensity with time at room temperature for $30\text{ZnO} \cdot 70\text{TeO}_2$ (open circles) and $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 82\text{TeO}_2$ (closed circles) glasses. The intensity does not decay for $30\text{ZnO} \cdot 70\text{TeO}_2$ glass whereas a rapid decay is observed for $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 82\text{TeO}_2$ glass.

対称性を失う。同時にこの対称性の下で内部直流電場が入射光の光電場と 3 次非線形相互作用を起こすと, $\chi^{(3)}\text{E}_{\text{dc}}\text{E}(\omega)\text{E}(\omega)$ により, $\chi^{(2)} \sim \chi^{(3)}\text{E}_{\text{dc}}$ の感受率に基づく 2 次非線形「光学」効果が現われ, SHG が観察される。これは内部直流電場が $\chi^{(2)}$ を誘起しそれがガラス中に内在しているとも解釈できる。さて, 一旦形成された内部直流電場は Zn^{2+} が移動した TeO_2 系ガラスではそのまま半永久的に凍結されるが, Na^+ は比較的移動度が大きいので, 室温においてポーリング前の状態へ緩和し, 光学異方性が失われる。Fig. 4 の結果はこのことを反映していると考えられる。

また, ポーリング温度がガラス転移温度に近づくとも第二高調波強度が減少するのは, この温度領域での構造緩和の結果, イオンの移動が激しくなり, 移動したイオンがアノード側での電気化学的な酸化反応に寄与し, これが内部空間電場を形成している負電荷を減少させるためであると思われる。具体的には, ソーダ石灰ガラスで観察されている酸化物イオンのアノード側への移動と酸素分子への変化¹⁵⁾, Te^{4+} の Te^{6+} への酸化と付随して起こる非架橋酸素の消失などが機構として考えられる。後者は, $18\text{Na}_2\text{O} \cdot 82\text{TeO}_2$ ガラスをポーリングするとアノード側表面で Te_4O_9 結晶の析出が見られ, その割合がポーリング温度の上昇ともなって増加することから類推される⁸⁾。

3. TeO_2 系ガラスからの BaTiO_3 結晶化に及ぼすポーリングの効果

Komatsu らは $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{TeO}_2$ 系ガラスの熱処理により BaTiO_3 が析出した透明結晶化ガラスを得た¹⁶⁾。著者らは Komatsu らに倣ってこの系の透明結晶化ガラスを作製し, BaTiO_3 がガラス表面にのみ析出していること, BaTiO_3 の構造が立方晶に近いにもかかわらず SHG が観察されること, その Maker フリンジパターンは結晶化の条件により大きく異なるこ

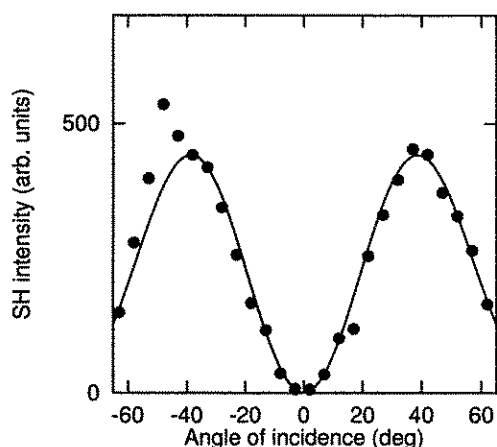


Fig. 5 Variation of second-harmonic intensity with angle of incidence for BaTiO₃ film crystallized on tellurite glass surface with 15BaO·15TiO₂·70TeO₂ composition. The closed circles and solid line denote experimental data and theoretical curve, respectively.

などを見出した^{17),18)}。Fig. 5は15BaO·15TiO₂·70TeO₂ガラスを415°Cで30分熱処理して得られる透明結晶化ガラスでのSHGの様子を表している。図中の黒丸が実験結果である。析出している結晶相はBaTiO₃の他、Ba₂Te₃O₈などである。このうちBaTiO₃は前述のとおりガラス表面にのみ析出しSHGの起源となっている。Maker フリンジパターンはポーリングしたガラスのものと非常によく似ており (Fig. 1 参照), この結晶化ガラスが表面に垂直な方向に巨視的な一軸性の異方性を持つことがわかる。この対称性の下で実験データを解析して2次非線形感受率を計算すると、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 7.3$ pm/V が得られる。Fig. 5における点線はこの値を用いて理論的に描いた Maker フリンジパターンである。ここで得られた2次非線形感受率は、気相合成法で作製されているBaTiO₃薄膜に匹敵する値であり^{19),20)}, BaTiO₃単結晶の約1/5に達する。

最近著者らはこのガラスの結晶化の際にポーリングを施してみた。Fig. 6は、ガラスを400°Cに保ち、図中に示された電圧を加えて3

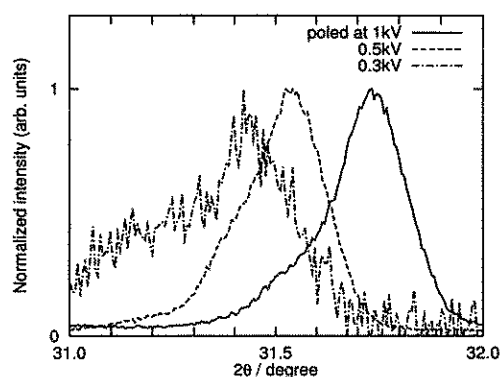


Fig. 6 Change of X-ray diffraction line for BaTiO₃ with poling. The poling was performed at 400°C with the voltage indicated in the figure being applied.

時間保持したのちのX線回折パターンである。図中の回折線はBaTiO₃の(101)および(110)面に相当し、ポーリングにより回折線の位置が高角度側へシフトしていることがわかる。これはBaTiO₃の構造が立方晶から正方晶へ変化したことを示している。また、このガラスに電圧を加えずに400°Cで熱処理を施してもBaTiO₃結晶は析出しない。すなわち、ポーリングはBaTiO₃の結晶化とその正方晶化を促進する。これにともなって、第二高調波強度の増大も観察された。

4. おわりに

TeO₂系ガラスに及ぼすポーリングの効果に関して最近のデータを中心に解説した。ガラスにおける光学的異方性の誘起とSHGについては、TeO₂系に特徴的な現象、すなわち、ガラス転移との関係が興味深い。また、30ZnO·70TeO₂ガラスに見られる半永久的な内部直流電場の凍結は、基礎的・実用的両見地から注目すべき現象であると思われる。一方、後半で述べた強誘電体結晶の析出に及ぼすポーリングの効果は言うまでもなく他の系のガラスへも応用できる。強誘電体相が析出するガラス組成は古

くから多くの報告例があり、枚挙に暇がない。今後、多くのガラスならびに結晶化ガラス系にポーリングが効果的に活かされることを期待したい。

参考文献

- 1) U. Österberg and W. Margulis, *Opt. Lett.* 11, 516 (1986).
- 2) R. A. Myers, N. Mukherjee and S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.* 16, 1732 (1991).
- 3) A. Okada, K. Ishii, K. Mito and K. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2853 (1992).
- 4) H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka and K. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L406 (1993).
- 5) 田中勝久, *NEW GLASS* 6, 266 (1991); セラミックス, 27, 515 (1992); 化学, 47, 432 (1992).
- 6) K. Tanaka et al., *Phys. Chem. Glasses* 32, 16 (1991); *J. Appl. Phys.* 69, 7752 (1991); *J. Magn. Magn. Mater.* 131, 120 (1994); *J. Phys. Chem. Solids* 59, 1611 (1998).
- 7) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito and H. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, L843 (1993).
- 8) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 83, 3986 (1998).
- 9) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2735 (1998).
- 10) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 85, 2046 (1999).
- 11) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8, 21 (1962).
- 12) TeO_2 系ガラスをカバーガラスで挟むことにより、電極間での放電と電気化学的な反応によって引き起こされると考えられる TeO_2 系ガラスの結晶化（特に金属テルルの析出）を防ぐことができる。
- 13) R. A. Myers, X. Long and S. R. J. Brueck, *Proc. SPIE* 2289, 98 (1994).
- 14) K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 79, 3798 (1996).
- 15) D. E. Carlson, K. W. Hang and G. F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 337 (1972).
- 16) T. Komatsu, H. Tawarayama and K. Matusita, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101, 48 (1993).
- 17) K. Tanaka, H. Kuroda, A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 1063 (1998).
- 18) A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao and N. Soga, *Abstracts of Materials Research Society 1998 Fall Meeting (Boston, 1998)*, p. 26.
- 19) B. Bihari, J. Kumar, G. T. Stauff, P. C. Van Buskirk and C. S. Hwang, *J. Appl. Phys.* 76, 1169 (1994).
- 20) T. Okada, Y. Nakata, H. Kaibara and M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1536 (1995).